

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

524559

(43) 国際公開日
2004年2月26日 (26.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/016440 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B41M 5/40 浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
瀧敬一 (TAKI, Kelichi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010005
- (22) 国際出願日: 2003年8月6日 (06.08.2003) (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 規則4.17に規定する申立て:
特願2002-236471 2002年8月14日 (14.08.2002) JP — USのための発明者である旨の申立て (規則4.17(iv))
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 桜井 信二郎 (SAKURAI, Shinjiro) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(54) Title: THERMAL RECORDING MATERIAL

(54) 発明の名称: 感熱記録材料

(57) Abstract: A thermal recording material having solved problems attributed to use of a crosslinking agent in a protective layer, which thermal recording material can be produced by easy process with high productivity and excels in water resistance, thermal stability (traveling stability) and chemical resistance. In particular, a thermal recording material having a protective layer composed mainly of a resin emulsion (a) comprising an emulsion (b) of copolymer resin of 12.0 or higher SP value (solubility parameter), 10 to 70°C glass transition temperature (T_g) and 5°C or below minimum film forming temperature (MFT) obtainable from (meth)acrylonitrile and a vinyl monomer copolymerizable therewith and an emulsion (c) of polyolefin copolymer resin.

(57) 要約: 本発明は、保護層に架橋剤を用いることから生じる諸問題を解決した、即ち、製造が容易でかつ生産性に優れ、且つ耐水性、耐熱性(走行安定性)、耐薬品性にも優れた感熱記録材料を提供するものである。本発明の感熱記録材料は、(メタ)アクリロニトリルおよびそれらと共重合可能なビニル単量体を含む、SP値(溶解度パラメーター)が12.0以上であり、且つ、ガラス転移点(T_g)が10~70°Cでその最低造膜温度(MFT)が5°C以下である(b)共重合樹脂エマルジョンと(c)ポリオレフィン共重合樹脂エマルジョンとからなる(a)樹脂エマルジョンを保護層の主成分とする。

WO 2004/016440 A1

明 細 書

感熱記録材料

5

技術分野

本発明は感熱記録材料に関するものである。特に架橋剤を併用しない一液の保護層の使用によって、生産性の向上に大きく寄与でき、且つ、架橋剤に由来する諸問題を解決し、同時に耐熱性、耐水性、耐薬品性をも向上させた感熱記録材料
10 に関するものである。

背景技術

通常、無色ないし淡色で電子供与性の塩基性染料と有機又は無機の電子受容性物質を主成分とし、これに結合剤、充填剤、増感剤、滑剤等を配した記録層を支持体上に設けた記録材料は、熱による機能単体同士の熔融接触による呈色反応を利用した感熱記録材料としてよく知られている。(特公昭43-4160号公報、
15 特公昭45-14039号公報等)。

このような感熱記録材料は、記録機能が予め支持体(紙、合成紙、合成樹脂フィルム等)に施されているため、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等、単に印加熱するだけで画像が得られるなど、煩雑な現像工程が不要であり、しかも出力機器の構造が比較的簡単でコンパクトですみ更に保守も容易なため、ファクシミリ、工業用計測端末、医療用端末、ハンディーターミナル、POSシステム、発券システムなどを含めた各種プリンターの出力シートとして広く使用されている。
20

しかしながら、上記感熱記録材料は近年益々用途範囲の拡大に伴い、様々な環境下で使用されることから、日常の取り扱いにおいて、以下の課題を有していた。即ち、感熱記録材料に水が触れた時の記録層の脱落、可塑剤を含むプラスチックフィルムやシートに接触した時の記録画像の消褪色、有機溶剤に触れた時の発色など、保存安定性を十分に満足できるものでなかった。
25

そこで、かかる課題を解決する手段として感熱記録層の上に保護層を設ける方法が種々提案され実施されているが、いずれも感熱記録層を種々環境下において高度に保護するために保護層を架橋させなければならず、種々の水性樹脂を種々の架橋剤などの組み合わせで、硬化させて用いられている。例えばグリシジル系架橋剤（特開昭57-188392号）を用いることで耐油性、耐マッチング性（熱ヘッドへのカス付着）に優れたものが提案されているが、反応性に乏しく耐水性が充分とはいえない。

- 5 架橋剤（特開昭57-188392号）を用いることで耐油性、耐マッチング性（熱ヘッドへのカス付着）に優れたものが提案されているが、反応性に乏しく耐水性が充分とはいえない。
- アミノ化合物にグリオキシジル系架橋剤を使用した保護層（特開昭64-61287号）は耐水、耐薬品性に優れるが、ホルマリンを発生するので食品用ラベルには不適である。アジリジン系架橋剤は反応速度が速いものの、水溶液中では不安定であり、管理が難しい。イソシアナート系化合物（特開昭57-19036号）を用いる方法も同様である。エポキシ系架橋剤の使用（特開昭49-36343号、特開昭60-68990号、特開平5-318926号）の提案では芳香環を有するものは耐可塑性に劣り、多価アルコールのグリシジルエーテル系（15）のものは地肌発色を発生させるなどの問題を残している。公知のポリアミン・アミドのエピクロルヒドリン変性系の架橋剤は塩素を含有しているため、環境を考慮すれば好ましくない。

このように架橋剤を用いることである程度課題を達成しているものの、未だ充分とはいえない。

- 20 さらにこれらの架橋剤は低温架橋を前提としているため、主剤樹脂と混ぜた後の塗工液の安定性（経時変化）の確保が難しかったり、感熱記録材料の特性上、製造工程中に架橋剤が充分架橋し得る程の熱を加えることができないことから、塗工後に長時間エイジングしなければならないという工程、及び生産性上の問題も抱えている。

- 25 上記事情に鑑み、本発明は保護層に架橋剤を用いることから生じる諸問題を解決した、即ち、製造が容易でかつ生産性に優れ、且つ耐水性、耐熱性（走行安定性）、耐薬品性にも優れた感熱記録材料を提供することを目的とする。

水性樹脂として、水溶性樹脂およびエマルションの形態がある。このうち、エマルションは水溶性樹脂に比べ、①耐水性が良い、②樹脂濃度が高くても粘度が低いことから取り扱いが容易である、③粒子の構造制御によっては目的とする機能5 能を効率よく発現することができる、④非危険物であり、取り扱いの上で法的な制約を受けない、⑤毒性が低いなどの利点を有する。

本発明者らは、エマルションの有するこれらの利点を最大限に活かしながら前述の課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の組成、構成からなる水性の樹脂エマルションを感熱記録材料の保護層に用いることで目的を達せられることを見10 だし、本発明を完成したものである。

上記課題を解決する本発明は、以下の[1]～[5]に記載した事項により特定される。

[1] 支持体上に熱により呈色する感熱記録層を設け、更に該感熱記録層上に
(a) 樹脂エマルションを主成分とする保護層を設けてなる感熱記録材料におい15 て、

(1) (a) 樹脂エマルションが、(メタ) アクリロニトリルおよびそれらと共重合可能なビニル単量体を含む、S P 値(溶解性パラメーター)が12.0以上であり、且つ、ガラス転移点(T_g)が10～70℃でその最低造膜温度(MF T)が5℃以下である(b) 共重合樹脂エマルションと、(c) ポリオレフィン共20 重合樹脂エマルションとを含み、

(2) (b) 共重合樹脂エマルションの固形分100重量部中、カルボキシル基を有するビニル単量体の少なくとも1種が1から10重量部であり、かつ、

(3) 保護層に架橋剤を含まない、
ことを特徴とする感熱記録材料。

25 [2] (a) 樹脂エマルション中、(b) 共重合樹脂エマルションと(c) ポリオレフィン共重合樹脂エマルションとの固形分重量割合が100/10～100/0.5であることを特徴とする[1]に記載の感熱記録材料。

[3] (c) ポリオレフィン共重合樹脂エマルションが炭素数2から16の α -オレフィンの単独又は2種以上の共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1

種であることを特徴とする〔1〕又は〔2〕に記載の感熱記録材料。

発明を実施するための最良の形態

5 以下、本発明に係る感熱記録材料について具体的に説明する。

本発明における（a）樹脂エマルションは、感熱記録材料の保護層に要求される基本特性、即ち、保存安定性（耐水性、耐可塑剤性、耐溶剤性等）、走行安定性（耐熱性）を架橋剤を用いなくて発現するため、2種の樹脂エマルションから構成される。即ち、（メタ）アクリロニトリルおよびそれらと共重合可能なビニル単
10 量体からなる溶解性パラメーター（SP値）が12.0以上の（b）共重合樹脂エマルションと、（c）ポリオレフィン共重合樹脂エマルションとの均一混合体として提供される。

この内、（b）共重合樹脂エマルションは保護層として感熱層を外部環境（耐可塑剤、耐溶剤、耐薬品等）から強固に保護するのと、使用時にサーマルヘッドから受ける熱に対する耐熱性（粘着性）から樹脂の内部凝集力を大きくする必要があり、SP値として12.0以上を必要とする。12.0未満では樹脂の分子間凝集力不足に伴い、可塑剤、有機溶剤が保護層（樹脂の分子間）を浸透して感熱層を侵し、不必要な発色、褪色など感熱層の保存安定性に支障を来すし、また、同時に感温性が増すため熱により軟化しやすくなり、サーマルヘッドの走行安定性
15 に欠けてくる。SP値の上限は特に設けないが、工業的に用いる材料の範囲、および本発明に適用される樹脂特性を考慮すれば14.0以下の範囲である。14.0を超えた場合、樹脂の親水性が増し、保護層に必要な基本物性の一つの耐水性が大きく低下したり、また本発明の（b）樹脂エマルションそのものの製造が困難となる。なお、本発明のSP値は共重合成分それぞれの分子構造と原子団の蒸
20 発エネルギーの総計、および共重合成分のモル体積比率から導かれた値を用いている。

（b）共重合樹脂の固形分100重量部中の（メタ）アクリロニトリルの重量割合は特に定めないが好ましくは20～80重量部であり、更に好ましくは30～70重量部である。（メタ）アクリロニトリルの使用量が少なすぎると必要な耐

- 水性が得られないことや、走行安定性に支障をきたし、更に充分な耐可塑剤性が得られないことがある。使用量が多すぎるとエマルションそのものの製造（重合）安定性に欠けてくる場合があるほか、T_gが必要以上に高くなるため、造膜性や充填剤等への結着性に支障を来す。よって前記範囲にて共重合可能なその他のビニル単量体との共重合により、本発明の効果を損なわないガラス転移点（T_g）に設定する必要がある。

- （メタ）アクリロニトリルおよびそれらと共重合可能なビニル単量体の例としては後記するカルボキシル基を有するビニル単量体の例のほか、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸2-アミノエチル、（メタ）アクリル酸2-（N-メチルアミノ）エチル、（メタ）アクリル酸2-（N,N-ジメチルアミノ）エチル、（メタ）アクリル酸グリシジル等の（メタ）アクリル酸エステル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル単量体類、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド等のN-置換不飽和カルボン酸アミド類、ビニルピロリドンの如き複素還式ビニル化合物、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン化合物、エチレン、プロピレン等の α -オレフィン類、ブタジエンの如きジエン類が挙げられ、一種あるいは二種以上組み合わせて用いられる。

- 本発明の（c）ポリオレフィン共重合樹脂エマルションは、（b）共重合樹脂エマルション中に均一に且つ、独立して分散して（a）樹脂エマルションを構成し、（b）共重合樹脂エマルションとの相乗効果により、保護層に必要な走行安定性および耐熱性を著しく高める機能を有する。一方、理由は定かではないが本発明のS_P値未満では相乗効果が現れない。

粒子径は特に制限はないが小さい方が好ましく、2000nm以下、更に好ましくは1000nm以下である。粒子径が大きいと（a）樹脂エマルション中で上層に分離したり、均一分散性に欠けること等で保護層が不均質になり、保護層の

物性が安定に発現しないことがある。1000nm以下であれば安定、且つ均一に系中に独立して存在させることが出来る。更に同一の重量割合であれば機能発現効果も大きい。

本発明の(b)共重合樹脂エマルション中のカルボキシル基を有するビニル単量体は(b)共重合樹脂エマルションを作成する際の重合安定性を確保するため必須となるほか、重合後、塩基により中和することで樹脂粒子が水和、膨潤軟化し造膜性を高める効果がある。また、必要により添加される各種の充填剤の分散性、結合性を高める機能も有する。更に必要により併用される架橋剤との反応基としても働く。

- 10 (b)共重合樹脂エマルションの固形分100重量部中にカルボキシル基を有するビニル単量体は1~10重量部の範囲が好ましく、更に好ましくは2~8重量部である。1重量部未満では重合安定性に欠けたり、中和されても樹脂粒子の膨潤軟化が不十分で造膜性に欠けてくる。10重量部を超えた場合は保護層の耐水性が充分でなく、また中和調整の際に樹脂粒子の溶解が起こり、ゲル化する場合がある。

- 15 カルボキシル基を有するビニル単量体の例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸の如きエチレン性不飽和一塩基性カルボン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸の如きエチレン性不飽和二塩基性カルボン酸およびモノアルキルエステルがあり、少なくともこれらの一種、または二種以上の組み合わせで用いられる。

- 20 本発明における(c)ポリオレフィン共重合樹脂エマルションの固形分重量比は(a)樹脂エマルションの固形分100重量部に対して、10~0.5重量部の範囲であり、好ましくは10~1重量部、更に好ましくは10~2重量部である。10重量部を超えた場合は保護層の造膜性を損ねたり、塗膜欠陥が生じ易くなる他、その上に印刷を施す際、インクの付着性に支障をきたす場合がある。0.5重量部未満では走行安定性や耐熱安定性の更なる機能向上効果が発現できない。

ポリオレフィン共重合樹脂エマルションの例としてはエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1

ードデセン等の α -オレフィンの単独および／又は2種以上の共重合体が挙げられるが、中でもエチレン、プロピレン、1-ブテンが好ましく用いられる。

本発明の(b)共重合樹脂エマルションの平均粒子径(数平均)は特に制限はないが、好ましくは50~500nm、更に好ましくは70~300nmである。

- 5 平均粒子径が小さすぎると、エマルションの粘度が著しく高くなることがある。この場合、製造時の樹脂濃度を低くしなければならぬため、保護層塗工液の乾燥性も遅くなり、本発明の感熱記録材料の生産性に支障をきたすことを含め、経済上好ましくない。一方、平均粒子径が大きすぎると、緻密な保護層が形成されにくいために感熱記録層の保存安定性に欠ける場合がある。粒子径は(b)共重合樹脂エマルションの組成や界面活性剤により操作でき上記の範囲内になるように調整される。

また、(b)共重合樹脂エマルションのガラス転移点(T_g)は10~70℃であり、更に好ましくは20~60℃の範囲である。10℃未満では耐熱性に劣り、70℃を越えると造膜性に劣るという不都合を生じる場合がある。

- 15 さらに本発明では、(b)共重合樹脂エマルションの最低造膜温度(MFT)は5℃以下である。

- (b)共重合樹脂エマルションを製造する際、必要に応じて、安定性を付与するために乳化剤を用いることができる。例えば、高級アルコールの硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩等のアニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルフェニルエーテル型、アルキルエーテル型等の非イオン界面活性剤を単独もしくは二種以上の組み合わせで使用することもできる。これらの乳化剤の使用量については、特に制限はないが、樹脂の耐水性を考慮すると、必要最小限量を使用することが好ましい。

- 25 (b)共重合樹脂エマルションを製造する際に使用する重合開始剤としては、過硫酸塩、過酸化水素、有機ハイドロパーオキサイド、アゾビスシアノ吉草酸等の水溶性開始剤、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル等の油溶性開始剤、あるいは還元剤とを組み合わせたレドックス系開始剤が使用される。重合開始剤の使用量については特に制限はなく、公知技術に従えばよいが通常、ビニ

ル単量体100重量部に対して0.1～10重量部の範囲で用いられ、好ましくは0.1～5重量部である。

さらに(b)共重合樹脂エマルションを製造する際に、必要に応じて分子量調節剤(連鎖移動剤)を用いても良く、それらの例としては、オクチルメルカプタン、
5 n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類、低分子ハロゲン化合物等が挙げられる。

(b)共重合樹脂エマルションは塩基により中和調整されるが、その際の中和剤としてはアンモニア(水)が用いられる。中和剤の例として他に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムや各種のアミン類が挙げられるが、保護層の耐水性、熱ヘ
10 ッドの損傷、あるいは熱発色時の減感が生じる場合がある。アンモニア(水)であれば、これらの負作用が無い上、比較的低温で離脱し易いので保護層形成後の耐水性が短時間で発現できる。

本発明において保護層に必要なにより充填剤を配することもできる。添加量に特に制限はないが、本発明を損なわない範囲で、適宜その種類と量を選択することができる。充填剤としては炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、タルク、クレー、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化亜鉛、コロイダルシリカ等の無機充填剤、尿素-ホルマリン樹脂、ポリスチレン微粉末等の有機微粒子が挙げられ、一種あるいは二種以上の組み合わせで用い
15 られる。

20 充填剤の他に必要に応じて用いられる成分としては走行安定性をより向上させるための高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸アミド等の滑剤の他、紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤、濡れ剤、粘度調整剤、その他の助剤、添加剤が挙げられる。

特に架橋剤の添加は必要としないが、本発明の効果を損なわなければその使用は一向に差し支えなく、状況により適宜適応させてもよく、制限されるものではない。その場合の架橋剤としては(b)共重合樹脂エマルションに含まれるカルボキシル基やその他の共重合可能なビニル単量体から導入される各種の官能基
25 (水酸基、メチロール基、アミノ基、アセトアセチル基、グリシジル基等)と反応しうる材料から適宜選択する必要がある、例えばグリオキザール、ジメチロール尿素、多価アルコールのグリシジルエーテル、ケテンダイマー、ジアルデヒド

化澱粉、ポリアミド・アミンのエピクロルヒドリン変性物、炭酸ジルコニウムアンモニウム、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム、硼酸などが挙げられる。

- 本発明における保護層の構成樹脂成分として、本発明の（a）樹脂エマルションの他、必要により他の公知の水性樹脂を併用することもできる。このような樹脂の例としては、天然樹脂（例えば、アルギン酸ソーダ、澱粉、カゼイン、セル
5 ロース類）や合成樹脂（ポリビニルアルコール、各種合成ゴムラテックス、ポリウレタン、エポキシ、塩化ビニル、塩化ビニリデン等）が挙げられる。このうち、ポリビニルアルコールの変性物が好ましく、例えばそれらの変性物の例として、カルボキシル変性、エポキシ変性、シラノール変性、アセトアセチル変性、アミ
10 ノ変性、オレフィン変性、アミド変性、ニトリル変性等が挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。

本発明の（a）樹脂エマルションを適用する部位は、感熱記録層の上、支持体の裏に限られず、保護層としての機能を求められる部位に適宜適用することができる。

- 15 また、本発明における感熱記録層部の発色システムも特に限定するものではない。これら発色システムとしては、例えば、ロイコ染料とフェノール性物質に代表される酸性物質を利用したもの、イミノ化合物とイソシアネート化合物を利用したもの、ジアゾ化合物とカップラーを利用したものなどがある。

- 本発明における保護層は、通常支持体として紙、合成紙、フィルム上などに設けられた公知の感熱記録層上、および／又は支持体の裏面、支持体と感熱記録層
20 の間に、エアナイフコーター、グラビアコーター、ロッドコーター等により、乾燥重量で1～10 g/m²塗布されることで本発明の目的が達せられるが、保護層表面に必要により高い光沢感を付与する場合は、保護層の構成成分の内から充填剤を除くことで対応できる。

25

[実施例]

以下、実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら諸例によって限定されるものではない。なお、諸例中の部、および%は特に指定のない場合は、重量部及び重量%を表す。

(b) 共重合樹脂エマルシヨンの製造

製造例 (b) 1

5 攪拌機、環流冷却器付きのセパラブルフラスコに、脱イオン水195部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.3部を仕込み、窒素ガスで置換した後70℃に昇温した。昇温後、過硫酸カリウムを1.0部加えてから、下記組成のビニル単量体乳化物を約4時間かけて連続添加した後、80℃に昇温しそのまま2時間保持して重合を完結させた。完結後、引き続きアンモニア水を添加して中和し、更に1時間その温度を保持して水和、膨潤軟化処理を行った後、室温まで冷却する
 10 ことで、PHを約8.0に調整した固形分約30%の(b)1共重合樹脂エマルシヨンを得た。

ビニル単量体乳化組成物

	アクリロニトリル	30.0 部
	アクリル酸n-ブチル	50.0 部
15	メタアクリル酸	10.0 部
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	10.0 部
	n-ドデシルメルカプタン	0.5 部
	脱イオン水	40.0 部
	ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	0.5 部

20

製造例 (b) 2～(b) 5及び比較製造例 (b) 6～(b) 8

ビニル単量体組成を変更した以外は製造例 (b) 1と同様にして、(b) 共重合樹脂エマルシヨン、(b) 2～(b) 5及び比較製造例 (b) 6～(b) 8を製造した。組成及び結果を表1にまとめて記す。

25 表中、溶解性パラメーター (SP値)、ガラス転移点、および製造安定性の評価基準は以下のとおりである。

(溶解性パラメーター)

Journal of Coatings Technology (5巻/6
 96号、100頁、1983年) による。

(ガラス転移点)

ガラス転移点は、共重合体のガラス転移温度であり、フォックスの式 (B u l l . A m . P h y s . S o c . , 1 巻, 3 号, 1 2 3 頁[1956 年]) により求めた。

(製造安定性)

- 5 ○：乳白色の外観を示す安定なエマルション粒子であり、製造時における凝集体の発生や攪拌翼への付着物、および残差の発生がない。
- △：製造時において、若干の凝集物が攪拌翼に付着している。
- ×：エマルション重合が進行しない。即ち、生成重合体の分散安定化に欠け、全体が凝集する。

10

比較製造例 (b) 9

膨潤処理工程を省いた以外は製造例 (b) 2 と同様にして共重合樹脂エマルション (b) 9 を得た。

15 比較製造例 (b) 10

特許公報 2 9 5 3 6 3 0 号の製造実施例に基づき共重合樹脂エマルション (b) 10 を得た。

- 20 つぎに、製造例 (b) 1 ~ (b) 5、および比較製造例 (b) 6 ~ (b) 10 を保護層に用いて感熱記録材料とした実施例につき説明する。何れの実施例においても組成は重量部である。なお、比較製造例中、製造安定性に問題を生じた (b) 8 は、以下の実施例に適用しなかった。

実施例 1

- 25 製造例で得た (b) 1 共重合樹脂エマルション、100 g に 42% 固形分濃度のポリオレフィン共重合樹脂エマルション (三井化学製：粒子径 400 nm、ケミパール W 4005) を 7.1 g 加えた後、充分攪拌混合し、(a) 1 樹脂エマルションを調整した。つぎにこの調整液に 20% 固形分濃度のステアリン酸亜鉛分散液 (中京油脂製：F 115 微粒子タイプ) を 3.0 g と水 50 g を加え、均一

に混合後、市販の表面無処理感熱ワープロ用紙に乾燥重量で 3 g/m^2 になるようにパーコーターにて塗布後、乾燥（ 60°C で 30 秒強制乾燥後、 $20^\circ\text{C}/60\%$ RH 雰囲気下で 24 時間養生）させ感熱記録材料を得た。

5 実施例 2

製造例で得た (b) 2 共重合樹脂エマルションを用いたこと、ポリオレフィン共重合樹脂エマルションの添加量を 3.6 g としたこと（以上 (a) 2 樹脂エマルションの調整）、およびこれに充填剤としてカオリナイトクレー（エンゲルハート製：UW90）の 60% 分散液 25 g を加えた以外は実施例 1 と同様にして、
10 感熱記録材料を得た。

実施例 3

製造例で得た (b) 3 共重合樹脂エマルションを用いたこと、ポリオレフィン共重合樹脂エマルションの添加量を 2.9 g としたこと（以上 (a) 3 樹脂エマル
15 ルションの調整）およびこれに充填剤として微粉末シリカ（水沢化学製：P-527）の 50% 分散液 12 g を加えた以外は実施例 1 と同様にして、感熱記録材料を得た。

実施例 4

20 製造例で得た (b) 4 共重合樹脂エマルションを用いたこと、ポリオレフィン共重合樹脂エマルションの添加量を 1.4 g としたこと（以上 (a) 4 樹脂エマルションの調整）以外は実施例 1 と同様にして、感熱記録材料を得た。

実施例 5

25 製造例で得た (b) 5 共重合樹脂エマルションを用いたこと、ポリオレフィン共重合樹脂エマルションの添加量を 2.1 g としたこと（以上 (a) 5 樹脂エマルションの調整）およびこれに充填剤として重質炭酸カルシウム（白石カルシウム製：ソフトン 1800）の 50% 分散液 24 g を加えた以外は実施例 1 と同様にして、感熱記録材料を得た。

比較例 1

比較製造例で得た (b) 6 共重合樹脂エマルションを用いた (以上 (a) 6 樹脂エマルションの調整) こと以外は実施例 3 と同様にして感熱記録材料を得た。

5

比較例 2

比較製造例で得た (b) 7 共重合樹脂エマルションを用いた (以上 (a) 7 樹脂エマルションの調整) こと以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

10 比較例 3

実施例 2 でポリオレフィン共重合樹脂エマルションの添加量を 10.7 g とした (以上 (a) 8 樹脂エマルションの調整) こと以外は同様にして感熱記録材料を得た。

15 比較例 4

実施例 3 でポリオレフィン共重合樹脂エマルションの添加を行わなかったこと以外は同様にして感熱記録材料を得た。

比較例 5

20 実施例 1 で (b) 1 共重合樹脂エマルションを (b) 9 共重合樹脂エマルションに変更した以外は同様にして感熱記録材料を得た。

比較例 6

25 特許公報 2953630 号に基づき、(b) 10 共重合樹脂エマルションを用いて 感熱記録材料を得た。

実施例および比較例に用いた (a) 1 ~ (a) 9 樹脂エマルションの構成を表 2 に示す。

以上、実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 6 で得られた感熱記録材料を以下の方法で評

価した。評価結果を表3及び表4に示す。

(1) 走行安定性

5 感熱印字装置（大倉電気製、TH-PMD）を使用して、以下の条件によってベタ黒記録のパターン画像を作成し、その時の音（パチパチ音）の程度とヘッド汚れ、保護層の表面状態等を総合的に評価した。

印加電圧 : 24 V

パルス幅 : 1.74 ms

印加エネルギー : 0.34 mJ / ドット

10 ○ : 音がせず、ヘッド汚れもなく、保護層の表面状態が良好。紙送りもスムーズ。

△ : 若干音がするが、ヘッド汚れもなく、保護層の表面状態も良好。紙送りもスムーズ。

15 × : パチパチと音が大きい。ヘッド汚れが見られ、保護層の表面が粗れている。紙送りにも支障あり。

(2) 耐水性

未発色部および140℃の熱ブロックを1秒間当てて発色した感熱記録面を、学振型摩擦堅牢試験機（但し、無荷重）を用いて、水を含ませたガーゼにて20回こすり、状態を観察した。

○ : 変化なし。

△ : 擦った痕が認められる。

× : 感熱記録層が欠落する。

25 (3) 耐可塑剤性

上記と同様条件にて画像を作成し、画像部に透明タイプの電気絶縁用ポリ塩化ビニル粘着テープ（日東電工製）を貼り付け、40℃で24時間後に剥がして、非テープ貼り付け部とテープ貼り付け部の濃度をマクベス濃度計にて測定し、濃度保持率（%）を次式により算出した。（値が大きい程良好）。

$$\text{濃度保持率 (\%)} = (\text{テープ貼り付け部の濃度} \div \text{非テープ貼り付け部の濃度}) \times 100$$

(4) 保護層配合液の安定性

- 5 40℃、24時間後の保護層配合液の状態を総合的に観察した。(増粘、ゲル化、分離等)

なお、比較例5は造膜性に欠けることから、評価に供し得なかった。

10

表1

組成	製造例					比較製造例		
	(b)1	(b)2	(b)3	(b)4	(b)5	(b)6	(b)7	(b)8
アクリロニトリル	30	55	65	65	65	30	45	62
アクリル酸n-ブチル	40	30	30	20		27	39	
アクリル酸2エチルヘキシル					23	20		
メタアクリル酸	10	7	5	7		13		3
アクリル酸					2		1	
アクリル酸2-ヒドロキシエチル					10			15
メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル	20	5		5		10	15	
アクリルアミド		3		3				20
SP値(溶解性パラメーター)	12.08	12.86	12.98	13.30	12.84	11.56	12.40	14.15
T _g °C(ガラス転移点)	16.5	40.1	40.6	61.0	29.7	4.7	16.8	86.2
製造安定性	○	○	○	△	○	○	○	凝集

表2

	(a)	構成	比率(固形分)
		(b)/(c)	
実施例1	(a)1	(b)1/ケミパールW4005	100/10
実施例2	(a)2	(b)2/ケミパールW4005	100/5
実施例3	(a)3	(b)3/ケミパールW4005	100/4
実施例4	(a)4	(b)4/ケミパールW4005	100/2
実施例5	(a)5	(b)5/ケミパールW4005	100/3
比較例1	(a)6	(b)6/ケミパールW4005	100/4
比較例2	(a)7	(b)7/ケミパールW4005	100/2
比較例3	(a)8	(b)2/ケミパールW4005	100/15
比較例5	(a)9	(b)9/ケミパールW4005	100/10

(a): 樹脂エマルジョン

(b): 共重合樹脂エマルジョン

(c): ポリオレフィン共重合樹脂エマルジョン

表3

	(a) 樹脂エマルジョン	架橋剤
実施例1	(a)1	なし
実施例2	(a)2	なし
実施例3	(a)3	なし
実施例4	(a)4	なし
実施例5	(a)5	なし
比較例1	(a)6	なし
比較例2	(a)7	なし
比較例3	(a)8	なし
比較例4	(b)3単独	なし
比較例5	(a)9	なし
比較例6	(b)10単独	ユーラミンP5600

表4

	走行安定性	発色濃度	光沢度	耐水性	耐可塑剤性 %	塗料安定性*1
実施例1	○	1.87	86	○	90	良好
実施例2	○	1.60	65	○	100	良好
実施例3	○	1.41	25	○	95	良好
実施例4	○	1.85	92	○	100	良好
実施例5	○	1.51	30	○	95	良好
比較例1	△	1.42	25	×	0	良好
比較例2	○	1.73	87	×	20	良好
比較例3	△	1.55	45	○	35	良好
比較例4	×	1.40	30	○	100	良好
比較例5	-	-	-	-	-	-
比較例6	○	1.81	82	△	100	増粘

*1:保護層配合液安定性(30°C、24時間)

産業上の利用可能性

- 5 本発明によれば、(メタ)アクリロニトリルおよびそれらと共重合可能なビニル単量体を含む、特定の(b)共重合樹脂エマルジョンと、特定の(c)ポリオレフィン共重合樹脂エマルジョンとからなる(a)樹脂エマルジョンを感熱記録材料の保護層に用いることにより、架橋剤を用いることなく諸環境下での耐久性および走行安定性が充分発揮されるので、極めて高い生産性と安全性(環境負荷低減)を同時に実現できる。
- 10

請求の範囲

1. 支持体上に熱により呈色する感熱記録層を設け、更に該感熱記録層上に(a)樹脂エマルションを主成分とする保護層を設けてなる感熱記録材料において、

- 5 (1) (a)樹脂エマルションが、(メタ)アクリロニトリルおよびそれらと共重合可能なビニル単量体を含む、SP値(溶解性パラメーター)が12.0以上であり、且つ、ガラス転移点(T_g)が10~70℃でその最低造膜温度(MFT)が5℃以下である(b)共重合樹脂エマルションと、(c)ポリオレフィン共重合樹脂エマルションとを含み、

- 10 (2) (b)共重合樹脂エマルションの固形分100重量部中、カルボキシル基を有するビニル単量体の少なくとも1種が1から10重量部であり、かつ、

(3) 保護層に架橋剤を含まない、

ことを特徴とする感熱記録材料。

2. 前記(a)樹脂エマルション中、(b)共重合樹脂エマルションと(c)ポリオレフィン共重合樹脂エマルションとの固形分重量割合が100/10~100/0.5であることを特徴とする請求項1記載の感熱記録材料。
- 15

3. 前記(c)ポリオレフィン共重合樹脂エマルションが炭素数2から16のα-オレフィンの単独又は2種以上の共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1又は2記載の感熱記録材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10005

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B41M5/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B41M5/26-5/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-175376 A (Oji Paper Co., Ltd.), 30 June, 1998 (30.06.98), Claim 1; Par. Nos. [0005], [0022], [0024] (Family: none)	1-3
X	JP 4-191088 A (Oji Paper Co., Ltd.), 09 July, 1992 (09.07.92), Claim 1; page 3, lower left column, line 20; page 5 lower right column, lines 12 to 20 (Family: none)	1-3
Y	US 4948775 A (Kanzaki Paper Manufacturing Co., Ltd.), 14 August, 1990 (14.08.90), Full text & JP 1-133783 A	1-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 November, 2003 (06.11.03)

Date of mailing of the international search report
18 November, 2003 (18.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10005

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2001/0044553 A1 (Kabashima et al.), 22 November, 2001 (22.11.01), Claim 57; Par. No. [0439] & WO 01/66515 A & JP 2002-52841 A	1-3
P,Y	JP 2003-182216 A (Oji Paper Co., Ltd.), 03 July, 2003 (03.07.03), Claim 4; Par. Nos. [0024], [0025], [0047] (Family: none)	1-3
P,Y	JP 2002-307831 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 23 October, 2002 (23.10.02), Full text (Family: none)	1-3
P,Y	JP 2002-307825 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 23 October, 2002 (23.10.02), Full text (Family: none)	1-3
A	EP 436390 A2 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.), 10 July, 1991 (10.07.91), Full text & JP 5-69665 A	1-3
A	US 5409881 A (Ricoh Co., Ltd.), 25 April, 1995 (25.04.95), Full text & JP 5-318926 A	1-3
A	JP 11-314454 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 16 November, 1999 (16.11.99), Full text (Family: none)	1-3
A	JP 61-37467 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 22 February, 1986 (22.02.86), Full text (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ B41M 5/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ B41M 5/26 - 5/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-175376 A (王子製紙株式会社) 1998. 06. 30, 請求項1, [0005], [0022], [0024] (ファミリーなし)	1-3
X	JP 4-191088 A (王子製紙株式会社) 1992. 07. 09, 請求項1, 第3頁左下欄第20行, 第5頁右下欄 第12~20行 (ファミリーなし)	1-3
Y	US 4948775 A (Kanzaki Paper Manufacturing Co., Ltd.) 1990. 08. 14, 全文& JP 1-133783 A	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
06. 11. 03

国際調査報告の発送日
18.11.03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
伊藤 裕美



2H 9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 2001/0044553 A1 (Kabashima et al.) 2001. 11. 22, claim57, [0439] &WO 01/66515 A &JP 2002-52841 A	1-3
PY	JP 2003-182216 A (王子製紙株式会社) 2003. 07. 03, 請求項4, [0024], [0025], [0047] (ファミリーなし)	1-3
PY	JP 2002-307831 A (三菱製紙株式会社) 2002. 10. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-3
PY	JP 2002-307825 A (三菱製紙株式会社) 2002. 10. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	EP 436390 A2 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED) 1991. 07. 10, 全文&JP 5-69665 A	1-3
A	US 5409881 A (Ricoh Company, Ltd.) 1995. 04. 25, 全文&JP 5-318926 A	1-3
A	JP 11-314454 A (三井化学株式会社) 1999. 11. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 61-37467 A (株式会社巴川製紙所) 1986. 02. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-3